

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 11 299 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 11 299.6
㉑ Anmeldetag: 3. 4. 87
㉒ Offenlegungstag: 13. 10. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C11D 3/37
D 06 M 15/21
D 06 M 15/263
// D06L 1/12,
C08L 51/06

Behördeneigentum

DE 3711299 A1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Kud, Alexander, Dr., 6509 Eppelsheim, DE; Trieselt,
Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hartmann,
Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

⑤④ Verwendung von Pffropfpolymerisaten auf Basis von Polyvinylpyrrolidon als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut

Verwendung von Pffropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pffropfen von

(a) Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150000 mit
(b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet und/oder (Meth)Acrylsäuremethylester oder -ethylester im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

DE 3711299 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von

- 5 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester

10 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

2. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Pfropfen von

- 15 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 2000 bis 50 000 mit
 (b) Vinylacetat

20 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 1 bis 1 : 5.

3. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%) haben.

25 4. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Bleichmitteln und anderen üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 5 Gew.-% in Pfropfpolymerisate n enthalten, die erhältlich sind durch Pfropfen von

- 30 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester

35 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind.

Beschreibung

40 Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Reduziert man jedoch den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln, so wird dadurch die Waschwirkung der Produkte verschlechtert. Phosphate wirken nicht nur als Sequestriermittel für Erdalkalimetall-Ionen, sondern auch als Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren. Während man das Problem der Inkrustierung, d. h. der Ablagerungen mineralischer Herkunft auf dem Waschgut durch Ersatz der Phosphate in Waschmitteln durch andere Stoffe in den Griff bekommen kann, ist dies bei dem Problem der Vergrauung, d. h. des Wiederanschlutzens der Wäsche mit Schmutzteilchen und Fetten beim Waschen noch verbesserungsbedürftig. Das Problem der Vergrauung tritt vor allem bei Synthefasern enthaltendem Gewebe auf, insbesondere bei Polyester enthaltenden Textilien.

Aus der US-PS 44 44 561 ist bekannt, Copolymerisate, die als charakteristische Monomere

- 50 a) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁- bis C₄- alipatischen Carbonsäuren,
 b) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams,
 c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines basische Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze oder Quaternierungsprodukte und
 55 d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren sonstigen von Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren einpolymerisiert enthalten,

als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

60 Aus der DE-OS 15 44 860 ist die Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Vinylestern mit Polyvinylpyrrolidon bekannt. Die Pfropfpolymerisate werden verseift und mit Diketen zu Reaktionsprodukten umgesetzt, die zur Herstellung von Filmen und Überzügen verwendet werden.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-Patentanmeldung P 35 36 530.7 ist bekannt, Pfropfpolymerisate, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2 000 bis 100 000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,2 bis 1 : 10 und deren Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15% verseift sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel und

Vergrauungsinhibitoren zum Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

Die gemäß Erfindung zu verwendenden Produkte sind bekannt, vgl. DE-OS 15 44 860. Pfropfgrundlage, d. h. Komponente (a) der Pfropfpolymerisate, ist Polyvinylpyrrolidon, das ein Molekulargewicht (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000, vorzugsweise 2 000 bis 50 000 hat. Das Molekulargewicht nach dem Viskositätsmittel wurde charakterisiert nach V. Bühler und U. Klodwig, Acta Pharmaceutica Technologia 30 (4), 1984. Vorzugsweise verwendet man Homopolymerisate des N-Vinylpyrrolidons oder Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die Copolymerisate des Vinylpyrrolidons enthalten mindestens 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert. Das als Pfropfgrundlage verwendete Polyvinylpyrrolidon kann auch verzweigt sein.

Auf die Pfropfgrundlage (a) werden die Monomeren der Komponente (b) aufgepfropft. Hierbei handelt es sich um Vinylester, die sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableiten, sowie um Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester sowie Mischungen der genannten (Meth)Acrylester und gegebenenfalls auch Mischungen der (Meth)Acrylester mit mindestens einem Vinylester. Geeignete Vinylester sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylisobutytrat, Valeriansäurevinylester, i-Valeriansäurevinylester und Capronsäurevinylester. Von den genannten Monomeren der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat oder Mischungen aus Vinylacetat und Methylacrylat.

Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die in Betracht kommenden Polyvinylpyrrolidone der Komponenten (a) mit den Monomeren der Komponente (b) in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, gepfropft. Hierbei kann man so vorgehen, daß man das Polyvinylpyrrolidon in mindestens einem Monomer der Gruppe (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Pfropfpolymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z. B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus Polyvinylpyrrolidon, mindestens einem Monomeren der Gruppe (b) und Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Pfropfpolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polyvinylpyrrolidone der Gruppe (a) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (b) und einen Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (b) beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5. Vorzugsweise verwendet man als Pfropfgrundlage ein Homopolymerisat des N-Vinylpyrrolidons mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 50 000 (nach dem Viskositätsmittel) auf das Vinylacetat aufgepfropft ist. Die Pfropfpolymerisate haben einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%).

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didekanoylperoxid, Diocteronoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid sowie Mischungen der genannten Initiatoren, Redoxinitiatoren sowie Azostarter.

Die Pfropfcopolymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 50 bis 200, vorzugsweise 70 bis 140°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Pfropfcopolymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie Dimethyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Pfropfcopolymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente (b) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist und dispersen Charakter annehmen kann. Um wasserunlösliche Produkte, die gegebenenfalls während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Pfropfpolymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Pfropfpolymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z. B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt. Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Wertes wird auf die Veröffentlichung von W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954) hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Pfropfpolymerisate. Sofern man Lösungen des Pfropfpolymerisats in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen

Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Pffropfpolymerisates 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

Nach der Pffropfpolymerisation kann das Pffropfpolymerisat gegebenenfalls einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden, bei der bis zu 15 Mol.-% der aufgepfropften Monomeren der Komponente (b) hydrolysiert werden können. So führt beispielsweise die Hydrolyse von Pffropfpolymerisaten, zu deren Herstellung als Komponente (b) Vinyleste verwendet wurden, zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Pffropfpolymeren. Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe einer Base, wie Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak oder organischen Aminen oder auch durch Zugabe von Säuren und gegebenenfalls Erwärmen der Mischung vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate werden erfindungsgemäß in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.-% Natriumtriphosphat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln verwendet. Zur Vergrauungsinhibierung beim Waschen werden die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate handelsüblichen Waschmittelformulierungen in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelmischung, zugesetzt. Die Pffropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pffropfpolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z. B. Natriumsulfat oder Gerüststoffen (Zeolithen) sowie anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

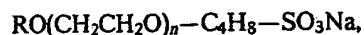
Handelsübliche, pulverförmige Waschmittel, deren Phosphatgehalt unter 25 Gew.-% liegt bzw. Waschmittel, die überhaupt phosphatfrei sind, enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Tenside, z. B. C₈- bis C₁₇-Alkylphenolethoxylate, C₁₂- bis C₂₀-Alkanolethoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Polyalkylenoxide sind bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 70°C feste Stoffe und gut in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Es handelt sich hierbei um lineare oder verzweigte Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid und/oder Isobutylenoxid, die eine Blockstruktur besitzen oder die auch statistisch aufgebaut sein können. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert und/oder verestert und/oder aminiert und/oder mit Isocyanaten umgesetzt sein können.

Als Bestandteil pulverförmiger Waschmittel eignen sich auch anionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole.

Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem Polycarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, beispielsweise Weinsäure oder Zitronensäure.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil in Waschmittelformulierungen sind Inkrustierungsinhibitoren. Bei diesen Stoffen handelt es sich beispielsweise um Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. um Copolymerisate, z. B. Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure. Copolymerisate aus Maleinsäure und Methacrylsäure bzw. um Copolymerisate von a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit b) Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylestern, Allylestern, Itaconsäureestern, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Methylenmalonsäureester, Crotonsäure und Crotonsäureester. Außerdem kommen Copolymere aus Olefinen und C₁- bis C₄-Alkyl-vinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1000 bis 100 000. Die Inkrustationsinhibitoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in Waschmitteln verwendet, wobei sie in nicht neutralisierter Form, als Alkali- oder Ammoniumsalz sowie in partiell neutralisierter Form, z. B. Neutralisation von 40 bis 60 Gew.-% der Carboxylgruppen, eingesetzt werden.

Weitere Mischungsbestandteile von Waschmitteln können auch Korrosionsinhibitoren, monomere, oligomere und polymere Phosphate, Ethersulfonate auf der Basis von ungesättigten Fettalkoholen, z. B. Oleylalkoholethoxylatbutylether und deren Alkalisalze sein, die beispielsweise mit Hilfe der Formel



in der $n = 5-40$, R = Oleyl ist, charakterisiert werden können. Pulverförmige Waschmittel können auch Zeolithe in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% enthalten. Die meisten Waschmittelformulierungen enthalten außerdem Bleichmittel in einer Menge von 3 bis 25 Gew.-%, z. B. Natriumperborat. Außerdem können die Waschmittelformulierungen gegebenenfalls noch Bleichaktivatoren, Weichmacher, Entschäumer, Parfum, optische Aufheller und Enzyme enthalten. Stellmittel, wie Natriumsulfat, sind in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% in Waschmitteln enthalten.

Die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Die Flüssigwaschmittel enthalten als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Pffropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssigwaschmittels nicht direkt mischbar sind, kann man mit Hilfe geringer Menge an Lösungsvermittlern, z. B. Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels, z. B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, eine homogene Mischung herstellen.

Die Pffropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut. Sie werden zu diesem Zweck dem letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus zugesetzt, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten Weichspüler erfolgen kann oder — falls ein Weichspüler nicht erwünscht ist — allein anstelle des Weichspülers. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschflotte. Die Verwendung der Pffropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger

von abgelösten Schmutzteilchen, die in der Waschflotte vorhanden sind, angeschmutzt wird als ohne den Zusatz des Vergrauungsinhibitors bei der vorausgegangenen Wäsche.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte der Pfpfropcopolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932) in Dimethylformamid bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-% gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Molekulargewichte der eingesetzten Polyvinylpyrrolidone a) wurden viskosimetrisch bestimmt (siehe Acta Pharmaceutica Technologica 30 (4), 1984).

Folgende Produkte wurden verwendet:

Pfpfropcopolymerisate 1 bis 12

Die Pfpfropcopolymerisate 1 bis 12 wurden hergestellt, indem man auf das jeweils in der folgenden Tabelle 1 angegebene Polyvinylpyrrolidon Vinylacetat bzw. Methylacrylat bei 105°C unter Verwendung von 1,5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylpyrrolidon, an tert.-Butylperpivalat aufpolymerisierte. Die K-Werte der erhaltenen Pfpfropcopolymerisate sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Pfpfropcopolymer	Gewichtsverhältnis PVP/VAc/MA ¹⁾		M_v des eingesetzten PVP ²⁾	K-Wert
1	1 : 1,0	—	40 000–54 000	32,0
2	1 : 2,0	—	40 000–54 000	32,5
3	1 : 3,0	—	40 000–54 000	34,0
4	1 : 0,5	—	7 000–11 000	18,1
5	1 : 2,0	—	7 000–11 500	19,3
6	1 : 1,0	—	4 000–5 000	12,5
7	1 : 2,0	—	4 000–5 000	13,5
8	1 : 3,0	—	4 000–5 000	14,8
9	1 : 2,0	—	900 000–1 300 000	120,2
10	1 : 2,0	—	Polymer 4 zu 15 Mol.-% hydrolysiert	
11	1 : —	2,0	7 000–11 500	21,5
12	1 : 2,0	—	Polymer 2, vollständig hydrolysiert (Vergleich)	

¹⁾ PVP = Poly-N-Vinylpyrrolidon

VAc = Vinylacetat

MA = Methylacrylat

M_v = Viskositätsmittel des Molekulargewichts

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Pfpfropcopolymerisate wurde folgendermaßen geprüft: Polyesterprüfgewebe und Polyester/Baumwoll-Mischgewebe wurden zusammen mit einem Standard-Schmutzgewebe einer Reihe von 3 Wäschen unterzogen. Das Schmutzgewebe wird nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe nach jeder Wäsche stärker anschmutzt. Der Weißgrad des Testgewebes nach der 3. Wäsche dient zur Beurteilung des Anschmutzgrades. Die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Fall am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033).

Prüfbedingungen:

Prüfgerät:	Launder-O-meter
Wasserhärte:	3,5 mmol Ca/l, Ca: Mg = 3 : 2
Flottenmenge:	250 ml
Flottenverhältnis:	1 : 10
Versuchstemperatur:	35 bis 60°C
Versuchsdauer:	30 Minuten (mit Aufheizzeit)
Waschmittelkonzentration:	8 g/l

In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor jeweils in einer Menge von 0,5%, bezogen auf das Testwaschmittel zugesetzt. Die Prüfgefäße enthielten jeweils 15 g Testgewebe (5 g Polyester-, 5 g Polyester-Baumwollmisch- und 5 g Baumwollgewebe) und 10 g Schmutzgewebe. Als Schmutzgewebe diente Baumwollschmutzgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, und zwar WFK 10D.

Das verwendete Testwaschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	6,25%
Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid	4,7%
Seife	2,8%

	Na-triphsphat (90% Erhaltungsgrad)	20%
	Na-perborat (Tetrahydrat)	20%
	Na ₂ SO ₄	24%
	Natriumdisilikat	6%
5	Mg Silikat	1,25%
	Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz	0,6%
	Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure	0,2%
	Rest	Wasser auf 100%

10 Es handelt sich also um ein phosphatreduziertes Waschmittel, wie es nach Inkrafttreten der 2. Stufe der Phosphathöchstmengenverordnung zum deutschen Waschmittelgesetz seit Januar 1984 im Handel anzutreffen ist.

15 Tabelle 2 zeigt die Erhöhung der Remission von Polyester- und Polyester/Baumwollmischgewebe nach Zusatz von 0,5% der erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Testwaschmittels. In Tabelle 2 sind außerdem die Ergebnisse von Vergleichsbeispielen angegeben.

Tabelle 2

20	Beispiele	Zusatz 0,5%, bezogen auf Testwaschmittel	% Remission PES	PES/BW
	1	Pfropfpolymer 1	57,6	63,1
	2	Pfropfpolymer 2	63,5	64,4
25	3	Pfropfpolymer 3	59,7	62,6
	4	Pfropfpolymer 4	64,1	65,3
	5	Pfropfpolymer 5	66,5	67,8
	6	Pfropfpolymer 6	58,8	62,9
	7	Pfropfpolymer 7	59,9	64,2
30	8	Pfropfpolymer 8	58,8	63,0
	9	Pfropfpolymer 9	67,1	68,3
	10	Pfropfpolymer 10	65,1	65,8
	11	Pfropfpolymer 11	65,3	66,1
35	Vergleichs- beispiele		% Remission PES	PES/BW
	1	—	44,8	61,2
40	2	VAc/VP/DEAEA ²⁾ Copolym. gemäß Beispiel 8 der US-PS 44 44 561	55,3	61,1
	3	PVP ($M_v = 4000-5000$)	46,0	61,9
45	4	PVP ($M_v = 7000-11\ 500$)	45,3	62,3
	5	PVP ($M_v = 40\ 000-54\ 000$)	46,6	61,0
	6	PVP ($M_v = 900\ 000-1\ 300\ 000$)	47,2	62,5
	7	PVAc-Dispersion in Wasser (K-Wert 42,0)	48,5	60,8
	8	Pfropfpolymer 12	45,2	61,0
50	²⁾ DEAEA = Dimethylaminoethylacrylat			

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Homopolymeren PVP, PVAc und (das vollständig verseifte Pfropfpolymer 12) praktisch keine Wirksamkeit als Vergrauungsinhibitor besitzen.

55 Die gepfropften Polymeren zeigen ausnahmslos eine bessere Wirksamkeit als das Copolymer der US-PS 44 44 561.

60

65

UNEXAMINED GERMAN PATENT No. 3,711,299 A1
(*"Offenlegungsschrift"*)

USE OF POLYVINYL PYRROLIDONE-BASED GRAFT COPOLYMERS AS ANTI-REDEPOSITION AGENTS WHEN WASHING SYNTHETIC FIBRE-CONTAINING FABRICS AND TREATING THEM AFTER THE WASH

51 International Classification⁴: C 11 D 3/37; D 06 M 15/21; D 06 M 15/263;
D 06 L 1/12; C 08 L 51/06

21 File No.: P 3,711,299.6

22 Filing date: 3 April 1987

43 Laid open on: 13 October 1988

71 Applicant: BASF AG
Address: 6700 Ludwigshafen, Germany

72 Inventors: A. Kud, W. Trieselt and H. Harmann

Summary

The invention relates to the use of graft copolymers as anti-redeposition agents when washing synthetic fibre-containing fabrics and treating them after the wash, which graft polymers can be obtained by grafting:

- a) a polyvinyl pyrrolidone having a viscosity-average molecular weight of 500-150,000 with
- b) at least one vinyl ester derived from a saturated C₁-C₆ monocarboxylic acid, and/or with methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate or ethyl methacrylate,

where the ratio by weight between a) and b) is between 1:0.5 and 1:10¹.

¹ Translator's note: The usual English expression is "grafting a monomer (here Component b) on a polymer chain or backbone" (here Component a). However, for this I would have to turn a) and b) around and also change the a:b ratio, which is beyond a translator's remit, so I am forced to use the German structure, i.e. "grafting the backbone with the monomer".

Claims

1. Use of graft copolymers as anti-redeposition agents when washing synthetic fibre-containing fabrics and treating them after the wash, which graft polymers can be obtained by grafting:

- a) polyvinyl pyrrolidones having a viscosity-average molecular weight of 500-150,000 with
- b) at least one vinyl ester derived from a saturated C₁-C₆ monocarboxylic acid, and/or with methyl methacrylate and/or ethyl methacrylate,

where the a:b ratio by weight is between 1:0.5 and 1:10 and the ester groups are optionally hydrolysed to an extent of up to 15 mole-%.

2. Use of graft copolymers as in Claim 1, characterized in that they can be prepared by grafting:

- a) polyvinyl pyrrolidones having a viscosity-average molecular weight of 2000-50,000 with
- b) vinyl acetate,

the a:b ratio by weight being between 1:1 and 1:5.

3. Use of graft copolymers as in Claims 1 and 2, characterized in that they have a K value of 10-200 when determined in dimethylformamide at 25°C and at a polymer concentration of 2 wt-% by the method of H. Fikentscher.

4. Detergents containing surfactants, builders, bleaching agents and other conventional constituents, characterized in that they contain 0.1-5 wt-% of an anti-redeposition agent in the form of a graft copolymer that can be prepared by grafting:

- a) polyvinyl pyrrolidones having a viscosity-average molecular weight of 500-150,000 with
- b) at least one vinyl ester derived from a saturated C₁-C₆ monocarboxylic acid, and/or with methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate and/or ethyl methacrylate,

where the a:b ratio by weight is between 1:0.5 and 1:10 and the ester groups are optionally hydrolysed to an extent of up to 15 mole-%.

Description

The new law calls either for a great reduction in the phosphate content of detergents or for the manufacture of completely phosphate-free detergents in many countries. However, a lower phosphate level means a reduced washing action. The fact is that phosphates not only complex out alkaline earth metal ions but also counteract the scaling and greying of the fabrics. Scaling, which is due to the deposition of mineral substances on the fabric, can be remedied by replacing phosphates by other substances. However, this approach is less effective when it comes to greying, which is due to the redeposition of soil particles and fatty substances on the fabric during the washing operation. Greying occurs especially with fabrics containing synthetic fibres, particularly polyesters.

US Patent No. 4,444,561 discloses copolymers that can be used as anti-redeposition agents when washing and subsequently treating synthetic fibre-containing fabrics and which contain the following as their characteristic monomers:

- a) 50-90 wt-% of at least one vinyl ester of C₁-C₄ aliphatic carboxylic acids
- b) 5-35 wt-% of at least one N-vinyl lactam
- c) 1-20 wt-% of at least one monomer with basic groups, or its salt or quaternized derivative, and
- d) 0-20 wt-% of at least one other free monomer that can be copolymerized with monomers a), b) and c) above and contains no carboxyl groups and basic groups.

Unexamined German Patent No. 1,544,860 discloses a process for the preparation of graft copolymers from vinyl esters and polyvinyl pyrrolidone. The resulting products are hydrolysed and reacted with diketene to obtain suitable products for the preparation of films and coatings.

German Patent Application P 3,536,530.7, which has not been the subject of prior publication, discloses the use of graft copolymers as anti-redeposition agents when washing and subsequently treating synthetic fibre-containing fabrics, where the graft copolymers are prepared by grafting

- a) polyalkylene oxides that have a number-average molecular weight of 2000-100,000 and are obtained from ethylene oxide, propylene oxide

and/or butylene oxide with

b) vinyl acetate

where the a:b ratio by weight is between 1:02 and 1:10 and where the acetate groups may be optionally hydrolysed to an extent of up to 15%.

The aim of the present invention is to provide other anti-redeposition agents for detergents for washing fabrics containing synthetic fibres and treating them after the wash.

This aim is achieved according to the present invention by using graft polymers as anti-redeposition agents when washing or subsequently treating synthetic fibre-containing fabrics, which graft polymers can be obtained by grafting

- a) polyvinyl pyrrolidone having a viscosity-average molecular weight of 500-150,000 with
- b) at least one vinyl ester that is derived from a saturated C₁-C₆ monocarboxylic acid, or with methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate and/or ethyl methacrylate,

where the a:b ratio by weight is between 1:0.5 and 1:10 and where the ester groups are optionally hydrolysed to an extent of up to 15 mole-%.

The products used according to the present invention are already well known, e.g. from Unexamined German Patent No. 1,544,860. The backbone of the graft copolymer, i.e. Component a), is polyvinyl pyrrolidone with a viscosity-average molecular weight of 500-150,000 and preferably 1000-50,000. The viscosity-average molecular weight is defined by V. Bühler and U. Klodwig in *Acta Pharmaceutica Technologica* **30** No. 4 (1984). It is best to use either N-vinyl pyrrolidone homopolymer or copolymers formed between N-vinyl pyrrolidone and other monomers with ethylenic unsaturation. These vinyl pyrrolidone copolymers will contain at least 70 wt-% of N-vinyl pyrrolidone in the polymerized product. The polyvinyl pyrrolidone used as the backbone of the graft copolymer can also be branched.

Component b), which is grafted onto the backbone (Component a), can be a vinyl ester derived from a saturated C₁-C₆ monocarboxylic acid, but it can also be methyl

acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate and/or ethyl methacrylate, or else a mixture of these acrylates and methacrylates, as well as a mixture of these acrylates and methacrylates with at least one vinyl ester. Suitable vinyl esters are e.g. vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl n-butyrate, vinyl isobutyrate, vinyl valerate, vinyl isovalerate and vinyl caproate. The preferred compound to use as Component b) is vinyl acetate, vinyl propionate, methyl acrylate or a mixture of vinyl acetate and methyl acrylate.

To prepare the graft copolymers, the monomer representing Component b) is grafted onto the selected polyvinyl pyrrolidone (Component a) in the presence of a radical-forming initiator or under the influence of high-energy radiation, including a high-energy electron beam. For this purpose, polyvinyl pyrrolidone (Component a) is dissolved in at least one monomer representing Component b), a polymerization initiator is added, and the mixture is copolymerized. The graft copolymerization can also be carried out in a semi-continuous manner. In this case, part (e.g. 10%) of a mixture of polyvinyl pyrrolidone, at least one compound representing Component b) and the initiator is first heated to the polymerization temperature, and when the process has started, this part is added to the rest of the mixture to be polymerized as the process advances. In another way to prepare the graft copolymer in question, the polyvinyl pyrrolidone representing Component a) is introduced into a reactor, the latter is heated to the polymerization temperature, and at least one compound representing Component b) and the polymerization initiator are added at once, batchwise or preferably continuously, followed by polymerization.

The ratio by weight between Components a) and b) (i.e. the a:b ratio) is between 1:05 and 1:10 and preferably between 1:1 and 1:5. The backbone of the graft copolymer is preferably an N-vinyl pyrrolidone homopolymer with a viscosity-average molecular weight of 2000-50,000, onto which vinyl acetate is grafted. The graft copolymers obtained have a K value of 10-200, as determined by the method of H. Fikentscher in dimethylformamide at 25°C and at a polymer concentration of 2 wt-%.

Suitable polymerization initiators are first of all organic peroxides, such as diacetyl peroxide, dibenzoyl peroxide, succinyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, tert-butyl

perbenzoate, tert-butyl perpivalate, tert-butyl permaleate, cumol hydroperoxide, diisopropyl peroxydicarbamate, bis-o-toluene peroxide, didecanoyl peroxide, dioctanoyl peroxide, dilauroyl peroxide, di-butyl perisobutyrate, tert-butyl acetate, di-tert-amyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, as well as mixtures of these initiators, redox catalysts and azo starters.

The graft copolymerization is carried out at 50-200°C and preferably at 70-140°C, usually at atmospheric pressure, but a higher or lower pressure can also be used. If required, the graft copolymerization described above can also be conducted in a solvent, suitable solvents being e.g. alcohols (such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-hexanol and cyclohexanol), glycols (such as ethylene glycol, propylene glycol and butylene glycol), dimethyl or ethyl ethers of dihydric alcohols, diethylene glycol, triethylene glycol, glycerol and dioxan.

The graft copolymerization can also be carried out in water as a solvent. In this case, a solution is first prepared that is more or less miscible with water (to an extent that depends on the amount of the compounds added as Component b) and can have a disperse character. To dissolve any water-insoluble products that may be formed in the polymerization, e.g. an organic solvent can be added, such as a C₁-C₃ monohydric alcohol, acetone or dimethylformamide.

In another way of conducting the graft copolymerization in water, the water-insoluble graft copolymer formed is converted into a finely divided dispersion by adding a conventional emulsifier or protective colloid such as polyvinyl alcohol. Suitable emulsifiers include ionic and non-ionic surfactants with an HLB value of 3-13. The hydrophilic-lipophilic balance (HLB) is defined by W.C. Griffin in *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 5 (1954), p. 249. The surfactant is used here in an amount of 0.1-5 wt-%, calculated on the amount of the graft copolymer. When water is used as the solvent, the graft copolymer is obtained in the form of a solution or dispersion. If a solution of graft copolymer is to be prepared in an organic solvent or in a mixture of an organic solvent and water, 5-200 parts by weight and preferably 10-100 parts by weight of the organic solvent or solvent mixture are used per 100 parts by weight of the graft copolymer.

After the graft copolymerization, the product can be subjected to partial hydrolysis in which up to 15 mole-% of the monomer or monomers (Component b) grafted on the backbone can be hydrolysed. For example, the hydrolysis of a graft copolymer in which vinyl esters are used as Component b) gives a graft copolymer that contains vinyl alcohol groups. The hydrolysis can be brought about by adding e.g. a base such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia or an organic amine, or by adding an acid and possibly warming the mixture.

According to the present invention, the graft copolymers described above are used in phosphate-free detergents or else in low-phosphate detergents, i.e. in products that contain less than 25 wt-% of sodium triphosphate. To inhibit the greying of the fabrics in the wash, the graft copolymers described above are incorporated in commercial detergent formulations in an amount of 0.1-5 wt-% and preferably 0.3-3 wt-%, calculated on the detergent mixture. The graft copolymer can be added to the detergent formulation as a granulate, paste, viscous mass, dispersion or solution in a solvent. It can also be incorporated after being adsorbed on the surface of fillers (e.g. sodium sulphate), builders (e.g. zeolites) or other solid additives.

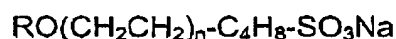
Commercial phosphate-free and low-phosphate detergent powders, i.e. products with 0-25 wt-% of phosphates, contain surfactants such as e.g. C₆-C₁₂ alkylphenol ethoxylates, C₁₂-C₂₀ alkanol ethoxylates and block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide as one of their essential constituents. Polyalkylene oxides are solid at room temperature and above (up to 70°C) and readily give a solution or dispersion in water. They are straight-chain or branched products formed by reacting ethylene oxide with propylene oxide and/or isobutylene oxide and have either a block structure or show a random distribution of the different groups. If required, the ends of the polyalkylene oxide chains can be blocked, i.e. their free OH groups can be etherified, esterified, aminated and/or isocyanated.

Detergent powders can also contain anionic surfactants, such as C₈-C₁₂ alkylbenzene sulphonates, C₁₂-C₁₆ alkane sulphonates, C₁₂-C₁₆ alkyl sulphonates, C₁₂-C₁₆ alkyl sulphosuccinates, as well as sulphated and ethoxylated C₁₂-C₁₆ alkanols.

Detergent powders can also contain polycarboxylic acids, such as tartaric acid or citric acid, and/or their salts.

Anti-scaling agents or scale inhibitors represent another important type of additive incorporated in detergent formulations. They include the homopolymers of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid, the copolymers formed between e.g. maleic acid and acrylic acid, between maleic acid and methacrylic acid, or between acrylic acid and/or methacrylic acid on the one hand, and acrylic esters, methacrylic esters, vinyl esters, allyl esters, itaconic acid esters, itaconic acid, methylenemalononic acid, methylenemalononic acid esters, crotonic acid and crotonic acid esters, on the other hand. Copolymers formed between olefins and C₁-C₄ alkyl vinyl ethers can also be used. The molecular weight of the homopolymers and copolymers is in the range of 1000-100,000. The anti-scaling agents or scale inhibitors are incorporated in detergents in an amount of 0.5-10 wt-%. They can be either in the non-neutralized form, as alkali metal or ammonium salts, or in a partially neutralized form, in which e.g. 40-60 wt-% of the carboxyl groups are neutralized.

Detergents can also contain corrosion inhibitors, monomeric, oligomeric and polymeric phosphates, ether sulphonates derived from unsaturated fatty alcohols (e.g. oleyl alcohol ethoxylate butyl ether) and their alkali metal salts with e.g. the formula



where $n = 5-40$ and R is an oleyl group.

Detergent powders can also contain 5-30 wt-% of zeolites.

Most detergent formulations also contain 3-25 wt-% of a bleaching agent such as sodium perborate.

If required, detergent formulations can also contain bleach activators, fabric softeners, foam inhibitors, perfumes, optical brighteners and enzymes. Fillers such as sodium sulphate are added to detergents in an amount of 10-30 wt-%.

However, the graft copolymers described above can also be incorporated into liquid detergents. These contain either liquid surfactants or solid surfactants that are soluble or at least dispersible in the detergent formulation. The surfactants that are incorporated in detergent powders can also be used here, as well as liquid polyalkylene oxides or polyalkoxylated compounds. If the graft copolymer is not directly miscible with the other ingredients of the liquid detergent, a homogenous mixture can be prepared by adding a small amount of a solubilizer such as water or an organic solvent that is miscible with water, e.g. isopropanol, methanol, ethanol, glycol, diethylene glycol or triethylene glycol.

The graft copolymers described above can also be used in the subsequent (post-wash) treatment of fabrics containing synthetic fibres. For this purpose, they are introduced into the last rinsing cycle of the machine wash either jointly with a fabric conditioner that is usually introduced at this point or - if no fabric conditioner is to be used - by themselves, instead of the fabric conditioner. The graft copolymer is used in an amount of 0.01-0.3 g per litre of the washing liquor. The use of the graft copolymer in the last rinsing cycle of the machine wash has the advantage that much less suspended soil present in the washing liquor will be deposited on the fabrics in the next washing operation than in the case when no anti-redeposition agent is used in the previous wash.

The present invention is further illustrated by the following examples, where the parts and percentages are based on weight. The K values of the anti-redeposition agents were determined in dimethylformamide at 25°C and at a polymer concentration of 2 wt-% by the method of H. Fikentscher, described in *Cellulosechemie*, vol. 13 (1932), pp. 58-64 and 71-74. It should be recalled that $K = k \times 10^3$. The molecular weight of the polyvinyl pyrrolidone used (Component a) was determined viscometrically as described in *Acta Pharmaceutica Technologica*, 3 No. 4 (1984).

Graft Copolymers 1-12 were prepared by grafting vinyl acetate (VAc) or methyl acrylate (MA) onto a poly-N-vinyl pyrrolidone (PVP) backbone in the presence of 1.5 wt-% of tert-butyl perpivalate, calculated on the polyvinyl pyrrolidone, the details being shown in Table 1, together with the K values of the resulting graft copolymers.

Table 1

<u>Graft copolymer No.</u>	<u>Ratio by weight</u>		<u>Viscosity-average molecular weight of PVP</u>	<u>K value</u>
	<u>PVP/VAc</u>	<u>PVP/MA</u>		
1	1:1.0	-	40,000-54,000	32.0
2	1:2.0	-	40,000-54,000	32.5
3	1:3.0	-	40,000-54,000	34.0
4	1:0.5	-	7000-11,000	18.1
5	1:2.0	-	7000-11,5000	19.3
6	1:1.0	-	4000-5000	12.5
7	1:2.0	-	4000-5000	13.5
8	1:3.0	-	4000-5000	14.8
9	1:2.0	-	900,000-1,300,000	120.2
10	1:2.0	-	Graft Copolymer 4 was hydrolysed here to an extent of 15 mole-%	
11	-	1:2.0	7000-11,500	21.5
12	1:2.0		Graft Copolymer 2 was fully hydrolysed here (for comparison)	

To test the anti-greying action of the above graft copolymers, test pieces of a polyester fabric and a polyester-cotton blend were washed three times jointly with a standard soiled fabric sample. The latter was replaced by a new one in each wash, so that the test fabrics were soiled more and more in the three washing operations. The degree of whiteness of the test fabrics after the third wash was used to evaluate the degree of soiling. The experiment was repeated several times, and the results were used to calculate the average value. The light reflectance in percentage terms was determined photometrically with the aid of an Elrepho 2000 instrument by Datacolor at a wavelength of 460 nm, using a barium primary white standard according to German Industrial Standard DIN 5033.

The test pieces were washed under the following conditions:

Washing device:	Launder-O-meter
Water hardness:	3.5 mmole of Ca per litre; Ca:Mg ratio: 3:2
Washing liquor:	250 ml
Bath ratio:	1:10
Washing temperature:	35-60°C
Duration of the wash:	30 minutes (including the heating-up time)
Detergent concentration:	8 g/l.

The anti-redeposition agent was always used in an amount of 0.5%, calculated on the amount of the detergent employed. The washing device contained 15 g of fabric (5 g of polyester, 5 g of polyester-cotton and 5 g of cotton) and 10 g of soiled fabric, which was a cotton fabric (WFK 10D) from Krefeld.

The detergent used had the following composition:

6.25% of C₁₂ alkylbenzene sulphonate
4.7% of tallow fatty alcohol . 11 EO
2.8% of soap
20% of sodium triphosphate (90% of the maintenance level)
20% of sodium perborate tetrahydrate
24% of sodium sulphate
6% of sodium disilicate
1.25% of magnesium silicate
0.6% of carboxymethylcellulose (as the sodium salt)
0.2% of the tetrasodium salt of EDTA
Balance: water.

The detergent used for the tests contained a reduced amount of phosphate, as stipulated for the second stage of the German Maximum Phosphate Order that implements the Detergent Act and which came into force in January 1984.

Table 2 shows the increase in the reflectance obtained for the polyester and polyester-cotton test fabrics after the use of a detergent containing 0.5% of the products according to the invention (calculated on the weight of the detergent). Table 2 also shows the results obtained in the Comparative Examples.

Table 2

Example	Anti-redeposition agent (0.5% on the detergent)	Reflectance, %	
		Polyester	Polyester-cotton
1	Graft copolymer 1	57.6	63.1
2	Graft copolymer 2	63.5	64.4
3	Graft copolymer 3	59.7	62.6
4	Graft copolymer 4	64.1	65.3
5	Graft copolymer 5	66.5	67.8
6	Graft copolymer 6	58.8	62.9
7	Graft copolymer 7	59.9	64.2
8	Graft copolymer 8	58.8	63.0
9	Graft copolymer 9	67.1	68.3
10	Graft copolymer 10	65.1	65.8
11	Graft copolymer 11	65.3	66.1

COMPARATIVE EXAMPLES (DEAEA = dimethylaminoethyl² acrylate; M.wt. = viscosity-average molecular weight)

1	-	44.8	61.2
2	VAc, VP, DEAEA (Copolymer in Example 8 of US Patent 4,444,561)	55.3	61.1
3	PVP (M.wt. 4000-5000)	46.0	61.9
4	PVP (M.wt. 7000-11,500)	45.3	62.3
5	PVP (M.wt. 40,000-54,000)	46.6	61.0
6	PVP (M.wt. 900,000-1,300,000)	47.2	62.5
7	PVAc dispersion in water (K = 42.0)	48.5	60.8
8	Graft Copolymer 12	45.2	61.0

Table 2 shows that the homopolymers of PVP and PVAc and the fully hydrolysed graft copolymer (No. 12) exerted virtually no anti-greying action.

All the graft copolymers had a better action than the copolymer described in US Patent No. 4,444,561.

- x -

² Translator's note: "Diethyl...."?